

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.10.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

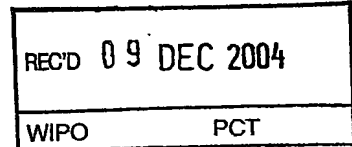
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年10月21日
Date of Application:

出願番号 特願2003-361084
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP 2003-361084]

出願人 東洋紡績株式会社
Applicant(s):

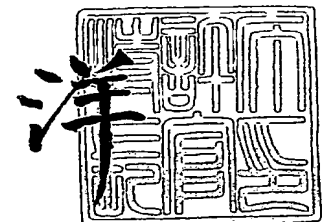


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 32115
【提出日】 平成15年10月21日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B29C 61/06
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬
 山工場内
 【氏名】 伊藤 秀樹
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬
 山工場内
 【氏名】 多保田 規
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県犬山市大字木津字前畑 3 4 4 番地 東洋紡績株式会社 犬
 山工場内
 【氏名】 小田 尚伸
【特許出願人】
 【識別番号】 000003160
 【住所又は居所】 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号
 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100067828
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小谷 悦司
【選任した代理人】
 【識別番号】 100075409
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 植木 久一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 012472
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 9709955

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが、下記要件 (A) ~ (C) を満足することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

(A) 上記フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第 1 端部、巻き終わり側の端部を第 2 端部としたとき、上記第 2 端部の内側 2 m 以内に 1 番目の試料切り出し部を、また、上記第 1 端部の内側 2 m 以内に最終の切り出し部を設けると共に、1 番目の試料切り出し部から約 100 m 毎に試料切り出し部を設け、それぞれ 10 cm × 10 cm の正形状に切り出した試料について、70℃の温水中に 5 秒浸漬して引き上げ、次いで 25℃の水中に 10 秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が 10 ~ 50 % である、

(B) 要件 (A) における各試料切り出し部から別途切り出された 10 cm × 10 cm の正形状の各試料について、85℃の温水中に 5 秒浸漬して引き上げ、次いで 25℃の水中に 10 秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が 75 % 以上であり、かつ、全ての試料の前記熱収縮率が前記平均熱収縮率の ± 5 % 以内の範囲に収まっている、

(C) 要件 (A) における各試料切り出し部から別途切り出された 10 cm × 10 cm の正形状の各試料と、要件 (A) における各試料切り出し部から別途切り出された 25 cm × 25 cm の正形状の切り出し片を最大収縮方向に 10 % 熱収縮させた後に 10 cm × 10 cm の正形状に切り取った各試料とについて、95℃の温水中に 5 秒浸漬して引き上げ、次いで 25℃の水中に 10 秒浸漬して引き上げたときに測定される最大収縮方向の熱収縮率を、夫々 X_0 (%)、 X_{10} (%) とするとき、全ての試料切り出し部における下式で示される熱収縮率差 Δ (%) が 10 ~ 20 % の範囲に収まっている。

$$\Delta = X_0 - X_{10}$$

【請求項 2】

上記熱収縮性ポリエステル系フィルムが、2 種以上の組成の異なるポリエステル混合物から形成されているものである請求項 1 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

【請求項 3】

幅 0.2 m 以上、長さ 300 m 以上の熱収縮性ポリエステル系フィルムが巻き取られている請求項 1 または 2 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

【請求項 4】

使用量の最も多いポリエステルと、このポリエステルとは組成の異なる他のポリエステル 1 種以上を混合して溶融押出する工程を含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造する方法であって、

使用される各ポリエステルの原料チップの形状を、長径および短径を有する楕円断面を有する楕円柱状とし、使用量の最も多いポリエステル以外のポリエステルの原料チップを、使用量の最も多いポリエステルの原料チップの平均長径 (mm)、平均短径 (mm) および平均チップ長さ (mm) に対し、それぞれ ± 20 % 以内の範囲に含まれる平均長径 (mm)、平均短径 (mm) および平均チップ長さ (mm) のものとすることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法。

【請求項 5】

原料チップ供給部として漏斗状ホッパを備えた押出機を用いてフィルムを溶融押出する工程を含み、前記ホッパとして、その傾斜角が 65° 以上のホッパを用いるものである請求項 4 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法。

【請求項 6】

上記ホッパとして、押出機の 1 時間当たりの吐出量の 15 ~ 120 質量 % の容量を有するホッパを用いるものである請求項 5 に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロール。

【請求項 7】

原料ポリエステルを溶融押出後冷却して得られるフィルムを一旦巻き取った後に、あるいは冷却後引き続いて、延伸する工程を含み、予備加熱工程、延伸工程および延伸後の熱処理工程のそれぞれにおける任意ポイントで測定されるフィルムの表面温度の変動幅を、フィルム全長に亘って平均温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ の範囲内に制御するものである請求項4～6のいずれかに記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの製造方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱収縮性ポリエステル系フィルムロールおよびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取ってなるフィルムロールに関する。さらに詳しくは、実質的にフィルム全長に亘って均一な熱収縮特性を示す熱収縮性ポリエステル系フィルムが巻回されたロールに関する。このロールに巻き取られている熱収縮性ポリエステル系フィルムは、ラベル、袋等の製造工程での不良の発生が少なく、また、収縮加工工程での収縮不足、収縮斑、白化、シワ、歪み、タテヒケ等の不良の発生も極めて少ない。

【背景技術】

【0002】

従来から、熱収縮性ポリエステル系フィルム（以下、単に「フィルム」ということがある。）は、加熱により収縮する性質を利用して、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）容器、ポリエチレン容器、ガラス容器等の各種容器を対象として、収縮（集積）包装、収縮ラベル、キャップシール等の目的で広く使用されている（例えば特許文献1）。

【0003】

ラベル等を製造するには、通常、以下の方法が採用されている。すなわち、原料ポリエステルの連続的に溶融押出し、未延伸フィルムを製造する。次いで、延伸を行って熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを得る。このロールからフィルムを繰り出しながら、所望幅にスリットし、再びロール状に巻回する。続いて、各種製品名等の文字情報や図柄を印刷する。印刷終了後は、溶剤接着等の手段でフィルムの左右端部を重ね合わせて接合してチューブを製造する（チュービング工程）。なお、スリット工程と印刷工程は順序が逆の場合もある。得られたチューブを適宜長さに裁断すれば筒状ラベルとなり、この筒状ラベルの一方の開口部を接合すれば袋を製造できる。

【0004】

そして、上記ラベルや袋等を容器に被せ、スチームを吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（スチームトンネル）や、熱風を吹きつけて熱収縮させるタイプの収縮トンネル（熱風トンネル）の内部を、ベルトコンベアー等のにせて通過させ、ラベルや袋等を熱収縮させることにより、容器に密着させて、最終製品（ラベル化容器）を得ている。

【0005】

ところで、この熱収縮工程において、ラベルや袋等1個1個の熱収縮率の変動が大きいと、トンネル内の加熱条件は同じであるため、適正な熱収縮率を示さないラベルや袋等が発生することがある。その結果、収縮不足、収縮斑、シワ、図柄の歪み、タテヒケ等による外観不良を起すため、不良品となって、市場に出荷することができなくなる。通常は、1本のフィルムロールから、同一の最終製品用ラベル、袋等を加工するので、1本のフィルムロールに巻かれたフィルムの熱収縮挙動が大きく変動するような場合には、熱収縮工程での不良率が増大する問題があった。

【0006】

一方、特に最近では、リサイクルの観点から、有色のPETボトルの使用が制限されるに伴い、ボトル自体の着色に代えて、ボトル側面の大部分を熱収縮性ポリエステル系フィルム製のラベルで覆うといった需要（所謂フルラベル用途）も増大しつつある。ところが、PETボトルの側面形状は様々であり、任意の高さ位置で外径が変化するため、一つのボトルを被覆する一つのラベルでも、要求される収縮の程度はボトルの高さ位置で異なる。このため、従来品以上に良好な収縮特性を備え、複雑な側面形状のボトルの被覆に使用した場合でも、優れた収縮仕上り性を発揮できる熱収縮性ポリエステル系フィルムが求められている。

【0007】

さらに、例えば飲料用のPETボトル等では、生産性向上のため、ラベル装着、収縮を

飲料充填ライン中で行う場合が増えている。このような充填ラインは高速であるため、ラベルの装着・収縮も高速となり、収縮が短時間で行われる傾向にある。よって、熱収縮性ポリエステル系フィルムには、高速装着に耐え得る物性や、短時間で高収縮率となる収縮性能が必要となっている。

【0008】

加えて最近では、PETボトル等の各種容器に用いられるラベルには、これらの容器を補強する作用も期待されつつある。しかし、従来の熱収縮性ポリエステル系フィルムから得られるラベルは、こうした補強作用が満足できるものではなかった。

【特許文献1】特開平7-138388号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明では、長尺フィルムが巻回されたロールから熱収縮性ラベル・袋等を製造し、これらを容器に被せて熱収縮させて、ラベル化容器製品を提供するに当たり、長尺フィルムの熱収縮特性のばらつきをなくすことによって上記のような各工程における数々の問題を解決し、不良品の発生を低減することのできる熱収縮性ポリエステル系フィルムロール、およびその製造方法を提供することを課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが、下記要件(A)～(C)を満足するところに要旨を有する。

(A) 上記フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域のフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部の内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部の内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正形状に切り出した試料について、70℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が10～50%である、

(B) 要件(A)における各試料切り出し部から別途切り出された10cm×10cmの正形状の各試料について、85℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が75%以上であり、かつ、全ての試料の前記熱収縮率が前記平均熱収縮率の±5%以内の範囲に収まっている、

(C) 要件(A)における各試料切り出し部から別途切り出された10cm×10cmの正形状の各試料と、要件(A)における各試料切り出し部から別途切り出された25cm×25cmの正形状の切り出し片を最大収縮方向に10%熱収縮させた後に10cm×10cmの正形状に切り取った各試料とについて、95℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときに測定される最大収縮方向の熱収縮率を、夫々 X_0 (%)、 X_{10} (%)とすると、全ての試料切り出し部における下式で示される熱収縮率差 Δ (%)が10～20%の範囲に収まっている。

$$\Delta = X_0 - X_{10}$$

【0011】

本発明のロールに巻回されているフィルムは、2種以上の組成の異なるポリエステル混合物から形成されているものであることが好ましい。また、幅0.2m以上、長さ300m以上の熱収縮性ポリエステル系フィルムが巻き取られていることが好ましい。2種以上の組成の異なるポリエステルを混合してもフィルムを製造する場合、あるいは、上記幅および長さを有するフィルムを製造する場合は、本発明を適用しないと、フィルム組成や熱収縮挙動の変動が起り易く、本発明を適用する意義があるからである。

【0012】

本発明の製造方法は、使用量の最も多いポリエステルと、このポリエステルとは組成の異なる他のポリエステル1種以上を混合して溶融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造する方法であって、使用される各ポリエステルの原料チップの形状を、長径および短径を有する楕円断面を有する楕円柱状とし、使用量の最も多いポリエステル以外のポリエステルの原料チップを、使用量の最も多いポリエステルの原料チップの平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)に対し、それぞれ±20%以内の範囲に含まれる平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)とするところに要旨を有する。フィルム組成の変動抑制に効果的である。

【0013】

上記製造方法において、原料チップ供給部として漏斗状ホoppaを備えた押出機を用いてフィルムを溶融押出する工程を含む場合は、上記ホoppaとして、その傾斜角が65°以上のホoppaを用いることが好ましい。また、押出機の1時間当たりの吐出量の15～120質量%の容量を有するホoppaを用いることも、フィルム組成の変動抑制に効果的である。

【0014】

また、原料ポリエステルを溶融押出後冷却して得られるフィルムを一旦巻き取った後に、あるいは冷却後引き続いて、延伸する工程を含む場合、予備加熱工程、延伸工程および延伸後の熱処理工程のそれぞれにおける任意ポイントで測定されるフィルムの表面温度の変動幅を、フィルム全長に亘って平均温度±1℃の範囲内に制御することが望ましい。

【発明の効果】

【0015】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、フィルムの定常領域全長に亘ってフィルムの熱収縮挙動の変動が小さいため、このフィルムロールからラベルや袋等を製造する工程での不具合の発生を低減することができる。また、部分的に高い収縮率が要求される場合であっても、比較的低温域での収縮により、美しい収縮仕上り外観を得ることができる。このようなフィルムロールは、本発明の製造方法によって得ることができる。従って、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、PETボトル等のフルラベルを初めとする各種被覆ラベル等を製造するためのフィルムロールとして好適である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明者等は、熱収縮性ポリエステル系フィルムロールからラベルや袋等を製造する工程や、熱収縮工程で起きる種々の不具合について検討した結果、これらの不良は、フィルムの原料ポリエステルがホモポリエステルではなく、共重合やブレンドによって得られる主たる構成ユニット以外に副次的な構成ユニットを含むポリエステルの場合に発生し易いことを見出した。すなわち、長尺フィルムにおいてポリエステルの組成変動が発生し、これが熱収縮挙動の変動の一要因になっていると考えられた。そして、本発明に係る熱収縮性ポリエステル系フィルムロールであれば、組成変動や熱収縮挙動の変動が小さいため、上記の不具合を起こさないことを見出したのである。

【0017】

また、通常、熱収縮性フィルム製のラベルを容器等へ被覆収縮させる工程では、上述の熱風トンネルでは、120～200℃程度、風速2～20m/秒程度の熱風中を2～20秒程度で通過させて、また、スチームトンネルでは、75～95℃程度、圧力0.5～2.0MPa程度のスチーム中を2～20秒程度で通過させて行う。本発明では、例えば、複雑な側面形状を有するPETボトル等の容器に対して、該側面の大部分を覆うための熱収縮性ラベルとして使用したり、側面を覆うラベルに部分的に非常に高い収縮率を要求するような側面形状を有する容器用の熱収縮性ラベルとして使用しても（例えばPETボトル用フルラベルやガラス瓶用フルラベル等に使用しても）、極めて美しい収縮仕上り外観を達成できるよう、フィルムに必要な熱収縮特性を規定した。以下、本発明を詳細に説明する。

【0018】

本発明の対象となるのは、ポリエステル系の熱収縮性フィルムロールである。低温から

高温までの幅広い温度域において、優れた収縮仕上がり性を有し、収縮斑、シワ、歪みが少ない収縮仕上がり外観を得ることができ、また美しい光沢感や透明性を得ることができる。

【0019】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールに巻回されている熱収縮性ポリエステル系フィルムは、要件(A)～(C)を満足するものでなければならない。要件(A)は、ロールに巻回されているフィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部からその内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部からその内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設け、それぞれ10cm×10cmの正形状に切り出した試料を、70℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が10～50%であるというものである。

【0020】

まず、上記要件(A)の「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域」の意味について説明する。「フィルムの長さ方向にフィルム物性が安定している定常領域」とは、フィルム製造時に製膜工程や延伸工程が安定して行われて、フィルム物性がほぼ均一状態を示す領域である。本発明では、製膜工程や延伸工程が安定した定常状態で運転されているときに得られた長尺フィルムにおいて、最多副次的構成ユニット量やその他の特性を、従来レベルよりも高度に均一化することを技術思想としている。実操業上は、フィルム製造中に、フィルムの組成が原料供給方法や製膜条件によって変動することがあるが、本発明では、原料供給量や製膜条件が不安定なときに得られたフィルムにまで均一化を要求するものではない。このため、均一化を要求する特性を評価するときのサンプリングは、製膜工程や延伸工程が安定した定常状態で運転されている領域、すなわち「定常領域」においてのみ行うことを前提条件とした。

【0021】

従って、例えば、ロールの巻き始めから10m程度が定常運転されていない時のフィルムであれば、この部分からはサンプリングせず、巻き始めから10m目をフィルムの第1端部としてサンプリングする。

【0022】

前記定常領域(定常運転領域)の数は、通常、一本のフィルムロール当たり1箇所(フィルムロール全体に亘って1箇所)である。ただし、製造状況によっては複数箇所に存在するような場合もあり得るので、この場合は定常領域のみからサンプリングする。前記定常領域は、例えば、後述する方法で85℃におけるフィルムの最大収縮方向の熱収縮率を測定することによって評価できる。すなわち、熱収縮率が20%程度以内の幅(複数のサンプルの熱収縮率の最大値と最小値との差が20%程度以内)となっているところを定常領域であると見ればよい。

【0023】

続いて、サンプリングの方法を説明する。1本のロールに巻かれていたフィルムについて、上記定常領域におけるフィルムの巻き始め側の端部を第1端部、巻き終わり側の端部を第2端部としたとき、上記第2端部からその内側2m以内に1番目の試料切り出し部を、また、上記第1端部からその内側2m以内に最終の切り出し部を設けると共に、1番目の試料切り出し部から約100m毎に試料切り出し部を設けることにより、フィルムの定常領域の全長に亘って略等間隔に試料を選択する。なお、「約100m毎」というのは、100m±1m程度のところで試料を切り出しても構わないという意味である。

【0024】

上記サンプリング方法をより詳細に説明する。例えば、全長が定常領域で、長さが498mの熱収縮性フィルムがロールに巻回されている場合、フィルムの巻き終わり(第2端部)から2m以内までの間で、最初の試料No. 1を切り取る。切り取る面積は測定する

物性値に応じて適宜設定される。続いて、最初の試料No. 1を切り取ったところから約100m離れたところで、2番目の試料No. 2を切り取る。同様にして、約200m目で3番目の試料No. 3を、約300m目で4番目の試料No. 4を、約400m目で5番目の試料No. 5を切り取る。ここで、残りは100mよりも短くなるため、6番目（最終）の試料No. 6はフィルムの巻き始め（第1端部）から2m以内のいずれかの部分を切り取る。

【0025】

本発明の前記要件（A）は、このようにして切り取った10cm×10cmの正形状の全ての試料を、70℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が10～50%であるというものである。このようなフィルムであれば、比較的短時間の処理で高収縮率となる熱収縮性ラベルを提供できる。

【0026】

（A）の条件で測定される熱収縮率が上記範囲を下回る場合は、低温収縮性が不十分となり、ラベル被覆収縮時の温度を高くする必要が生じて好ましくない。他方、（A）の条件で測定される熱収縮率が上記範囲を超える場合は、熱収縮によるラベルの飛び上がり（フィルムが急激に収縮することにより上方にずれること）等の不良が生じる傾向にある。

（A）の条件で測定される熱収縮率は、15%以上40%以下であることがより好ましい。

。

【0027】

ここで、最大収縮方向の熱収縮率とは、試料の最も多く収縮した方向での熱収縮率の意味であり、最大収縮方向は、切り取った正方形の試料の縦方向または横方向の長さで決められる。また、熱収縮率（%）は、10cm×10cmの試料を、規定の測定温度±0.5℃の温水中に、無荷重状態で10秒間浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5℃の水中に無荷重状態で10秒間浸漬した後の、フィルムの縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求めた値である（以下、この条件で測定した最大収縮方向の熱収縮率を、単に「熱収縮率」と省略する）。

【0028】

熱収縮率＝ $100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$

次に、要件（B）は、要件（A）における各試料切り出し部から別途切り出された10cm×10cmの正形状の各試料について、85℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が75%以上であり、かつ、全ての試料の前記熱収縮率が前記平均熱収縮率の±5%以内の範囲に収まっている、というものである。

【0029】

（B）の条件で測定される最大収縮方向の熱収縮率の平均値が75%よりも小さいと、例えば、ラベルとしてPETボトル等に被覆収縮させた場合に、より大きな収縮率が要求される部分（例えばボトルの口部分等）で収縮不足が生じる傾向にある。より好ましくは78%以上である。なお、（B）の条件で測定される最大収縮方向の熱収縮率の平均値は95%以下であることが好ましい。

【0030】

また、（B）の要件では、全ての試料の熱収縮率が、平均熱収縮率の±5%以内の範囲に収まっていることも必要である。切り出された全試料について上記（B）の条件で最大収縮方向の熱収縮率を測定し、その平均値がX（%）で、試料No. 1の熱収縮率を含有率をY1（%）とすると、 $|X - Y1|$ （X-Y1の絶対値）が5（%）よりも小さく、試料No. 2～No. 6についての熱収縮率（%）においても同様に、 $|X - Yn|$ がいずれも5（%）よりも小さいことが、平均熱収縮率±5%以内の意味である。換言すれば、Ynの最大値YmaxとXとの差と、最小値YminとXとの差のいずれもが±5%以内であれば、上記要件を満足する。

【0031】

1本のロールに巻回されている熱収縮性フィルムの熱収縮率の変動を小さくすることで、1個、1個のラベル、袋等の熱収縮挙動の変動が小さくなるため、被覆収縮させる工程での不良が低減し、製品の不良率を激減させることができる。要件(B)における熱収縮率の変動度合いは、平均値の±3%以内であることがより好ましく、平均値の±2%以内がさらに好ましい。なお、前記した(A)の要件で測定される熱収縮率においても、変動度合いが平均値±5%であることが好ましい。

【0032】

また、(B)の条件で測定される最大収縮方向に直交する方向の熱収縮率(直交方向熱収縮率)の平均値は、10%以下であることが好ましい。10%を超える場合は、タテヒケによる外観不良が発生し易くなる。なお、「タテヒケ」とは、収縮後のラベルの長さが不揃いになることで、PETボトル等に被覆収縮させた後のラベルの上端縁が下向きに湾曲するラインを描いたり、下端縁が上向きに湾曲するラインを描いたりする外観不良をいう。(B)の条件で測定される直交方向熱収縮率の平均値は7%以下であることがより好ましい。また平均値のみならず、全ての試料の測定値が10%以下(より好ましくは7%以下)であることが望ましい。

【0033】

加えて、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールに巻回されているフィルムは、要件(C)を満足する必要がある。要件(C)は、要件(A)における各試料切り出し部から別途切り出された10cm×10cmの正形状の各試料と、要件(A)における各試料切り出し部から別途切り出された25cm×25cmの正形状の切り出し片を最大収縮方向に10%熱収縮させた後に10cm×10cmの正形状に切り取った各試料とについて、95℃の温水中に5秒浸漬して引き上げ、次いで25℃の水中に10秒浸漬して引き上げたときに測定される最大収縮方向の熱収縮率を、夫々 X_0 (%)、 X_{10} (%)とすると、全ての試料切り出し部における下式で示される熱収縮率差 Δ (%)が10~20%の範囲に収まっている、

$$\Delta = X_0 - X_{10}$$

というものである。なお、 X_0 を測定するための試料と、 X_{10} を測定するための試料は、同じ試料切り出し部から切り出されたものとする。上記熱収縮率 X_{10} は、以下のようにして測定する。まず、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを作製する。矩形のフィルムの対向する一組の端部のみ把持し得るように、2つのチャックを対向して有する型を用意する。熱収縮性ポリエステル系フィルムを、最大収縮方向に平行に、正方形または長方形に裁断する。裁断後のフィルムを上記型で固定する。固定は、該フィルムの、最大収縮方向に直交する両端部をチャックで把持し、且つチャック間のフィルム長さと、型のチャック間距離の比が、1:0.9となるようにフィルムを弛ませて行う。その後、型に固定したフィルムを、95℃±0.5℃の温水中に無荷重状態で5秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに25℃±0.5℃の水中に無荷重状態で10秒間浸漬し、引き上げる。このフィルムを型からはずし、付着水を除去して、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを得る。

【0034】

得られたフィルムから10cm×10cmの試料を裁断し、この試料を用いて上記熱収縮率 X_0 と同じ方法で熱収縮率 X_{10} を測定し、上式(1)により熱収縮率差 Δ を算出する。なお、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムの作製工程から試料裁断工程に入るまでの時間、および試料裁断工程から(C)の条件での熱収縮工程に入るまでの時間は、いずれもできるだけ短時間とすることが望ましい。また、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを試料裁断工程まで保管する場合、裁断した試料を熱収縮工程まで保管する場合は、無緊張状態で、空气中、25℃以下の環境下に置き、不要な熱収縮が生じないようにする。

【0035】

上記熱収縮率差 Δ が上記範囲内となるフィルムであれば、被覆容器の補強効果を有する熱収縮性ラベルを得ることができる。上記熱収縮率差 Δ が上記範囲を下回る場合、ラベル

用途に用いたときの被覆収縮後の容器の補強効果が不十分となる。より好ましい熱収縮率差 Δ は17%以下である。なお、熱収縮率差 Δ の下限は、上記熱収縮率 X_{10} が、10%熱収縮させたフィルムを用いて測定される値であるため、10%を下回ることではない。

【0036】

ちなみに、通常の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、一旦10%熱収縮させた後、再び熱収縮をさせた場合の最終的な熱収縮率（最初の熱収縮率10%と、2回目の熱収縮率との合計）は、熱収縮前のフィルムを同じ熱収縮条件で完全に収縮させてしまった場合の熱収縮率よりも、大きく低下する（すなわち、上記熱収縮率差 Δ が上記範囲を超えてしまう）。本発明のフィルムロールでは、後述するように、フィルムに用いられるポリエステルの組成を好適なものとすると共に、フィルムの延伸条件を制御して、上記範囲内の熱収縮率差 Δ を確保することとしている。なお、 Δ の変動度合いも小さいことが好ましく、 Δ の平均値を算出した時に、全ての試料の Δ が、 Δ の平均値 $\pm 3\%$ 以内が好ましい。

【0037】

本発明のフィルムロールでは、前記（A）の要件のところで説明した各試料切り出し部から切り出された試料について、最大収縮方向に10%熱収縮した後のフィルムの該方向についての熱収縮応力値を、温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風中、試験片幅20mm、チャック間距離100mmの条件で測定したときに、各試料の最大熱収縮応力値の平均値が7MPa以上であることが好ましい。上記の最大熱収縮応力値の平均値が7MPa以上のフィルムであれば、被覆容器の補強効果がより優れた熱収縮性ラベルを得ることができる。すなわち、上記の最大熱収縮応力値の平均値が上記範囲を下回るフィルムから得られる熱収縮性ラベルでは、被覆容器を補強する効果が低下する傾向にある。上記最大熱収縮応力値の平均値は10MPa以上であることがより好ましく、11MPa以上であることがさらに好ましい。

【0038】

なお、上記の最大熱収縮応力値は、以下の方法によって測定される。

[1] 前記各試料切り出し部から、最大収縮方向の長さが200mm、幅20mmの試験片を切り出す。

[2] 熱風式加熱炉を備えた引張試験機（例えば、東洋精機製「テンシロン」）の加熱炉内を90℃に加熱する。

[3] 送風を止め、加熱炉内に試験片をセットする。チャック間距離は100mm（一定）とし、試験片のチャック間長さと、チャック間距離が、1:0.9となるように、試験片を弛ませてセットする。

[4] 加熱炉の扉を速やかに閉めて、送風（温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風）を再開する。試験片を10%熱収縮させると共に、該熱収縮後の熱収縮応力を検出・測定する。

[5] チャートから最大値を読み取り、これを最大熱収縮応力値（MPa）とする。

【0039】

また、ロールに巻回されている長尺フィルムにおいては、厚みが均一であることがラベルごとの不良発生防止のために好ましい。従って、各試料切り出し部におけるフィルムの最大収縮方向での厚み変位測定を、長さ50cm、幅5cmの試験片について行い、下式（2）に規定する厚み分布を全試料について測定し、その平均を取った時、厚み分布の平均値が6%以下であることが推奨される。

$$\text{厚み分布} = [(\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / \text{平均厚み}] \times 100 \quad (2)$$

上記の厚み分布は、各試料切り出し部において、長さ50cm、幅5cmで、フィルムの最大収縮方向を長さ方向とする試験片を10本作成し、夫々の試験片について、接触式厚み計（例えば、アンリツ株式会社製「KG60/A」等）を用いて、長さ方向の厚みを連続的に測定してチャートに出力し、該出力結果から、最大厚み、最小厚み、および平均厚みを求め、これらから上式（2）を用いて厚み分布を算出した後、10本の試験片の厚み分布の平均値を求めることで得られる。

【0040】

上記厚み分布の平均値が6%を超えるフィルムでは、印刷工程で、特に多色の図柄を印刷する際の印刷性が劣り、複数の色を重ね合わせる際にズレが生じ易い。また、本発明のフィルムからラベルを製造するために、溶剤接着してチューブ化加工する場合に、フィルムの接着部分の重ね合わせが困難となる。さらに、上記厚み分布の平均値が6%を超えるフィルムでは、ロール状に巻き取った際に、部分的な巻き硬度の差が生じ、これに起因するフィルムの弛みやシワが発生して、熱収縮性フィルムとして使用できなくなる場合もある。上記の厚み分布の平均値は、3%以下がさらに好ましく、2%以下が特に好ましい。

【0041】

さらに、本発明では、フィルムの275℃での溶融比抵抗値が $0.70 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが好ましい。このように溶融比抵抗値が小さいと、押出機から溶融押出したフィルムをキャストイングロールで冷却するに際し、ロールに対するフィルムの静電密着性を高めることができる。そのため、冷却固化の安定性を高めることができ、キャストイング速度（生産速度）を向上させることができる。溶融比抵抗値は、 $0.65 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがより好ましく、 $0.60 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることがさらに好ましい。なお、上記溶融比抵抗値は、各試料切り出し部から切り出された試料の平均値とする。

【0042】

溶融比抵抗値が低く、静電密着性が高いと、フィルム品質を高めることもできる。すなわち、静電密着性が低い場合には、フィルムの冷却固化が不完全となって、キャストイングロールとフィルムとの間に局部的にエアが入り込み、フィルム表面にピンナーバブル（スジ状の欠陥）が発生するおそれがあるが、静電密着性に優れると前記ピンナーバブルの発生を低減することができ、フィルム外観を良好なものとするすることができる。

【0043】

加えて溶融比抵抗値が十分に低く、静電密着性が十分に高い場合には、フィルムの厚みを均一化できる。すなわち、キャストイングロールへの静電密着性が低いと、キャストイングした未延伸フィルム原反の厚みが不均一化し、この未延伸フィルムを延伸した延伸フィルムでは、厚みの不均一性がより拡大されてしまうが、静電密着性が十分に高い場合には、延伸フィルムにおいても厚みを均一化できる。

【0044】

フィルムの溶融比抵抗値を上記範囲に制御するためには、フィルム中にアルカリ土類金属化合物と、リン含有化合物とを含有させることが望ましい。アルカリ土類金属化合物だけでも溶融比抵抗値を下げるができるが、リン含有化合物を共存させると溶融比抵抗値を著しく下げることができる。アルカリ土類金属化合物とリン含有化合物とを組み合わせることによって溶融比抵抗値を著しく低減できる理由は明らかではないが、リン含有化合物を含有させることによって、異物の量を減少でき、電荷担体の量を増大できるためと推定される。

【0045】

フィルム中のアルカリ土類金属化合物の含有量は、アルカリ土類金属原子 M^2 を基準として、例えば40ppm（質量基準、以下同じ）以上とすることが好ましく、50ppm以上とすることがより好ましく、60ppm以上とすることがさらに好ましい。アルカリ土類金属化合物の量が少なすぎると溶融比抵抗値を下げるのが困難となる傾向にある。なお、アルカリ土類金属化合物の含有量を多くしすぎても、溶融比抵抗値の低減効果が飽和してしまい、むしろ異物生成や着色等の弊害が大きくなる傾向にある。そのため、アルカリ土類金属化合物の含有量は、アルカリ土類金属原子 M^2 を基準として、例えば400ppm以下とすることが好ましく、350ppm以下とすることがより好ましく、300ppm以下とすることがさらに好ましい。

【0046】

フィルム中のリン含有化合物の含有量は、リン原子Pを基準として、例えば10ppm（質量基準、以下同じ）以上とすることが好ましく、15ppm以上とすることがより好ましく、20ppm以上とすることがさらに好ましい。リン含有化合物の量が少なすぎる

と、溶融比抵抗値を十分に下げることが困難となる場合があり、異物の生成量を低減し得ないこともある。なお、リン含有化合物の含有量を多くしすぎても、溶融比抵抗値の低減効果が飽和してしまう。さらにはジエチレングリコールの生成を促進してしまい、しかもその生成量をコントロールすることは困難であるため、フィルム物性が予定していたものと異なるおそれがある。そのため、リン含有化合物の含有量は、リン原子Pを基準として、例えば500ppm以下とすることが好ましく、450ppm以下とすることがより好ましく、400ppm以下とすることがさらに好ましい。

【0047】

アルカリ土類金属化合物およびリン含有化合物でフィルムの溶融比抵抗値を下げる場合、フィルム中のアルカリ土類金属原子 M^2 とリン原子Pとの質量比(M^2/P)は1.5以上(より好ましくは1.6以上、さらに好ましくは1.7以上)であることが望ましい。質量比(M^2/P)を1.5以上とすることによって、溶融比抵抗値を著しく低減できる。なお、質量比(M^2/P)が5.0を超えると異物の生成量が増大したり、異物の生成量が増大したり、フィルムが着色したりする場合がある。そのため質量比(M^2/P)は、5.0以下とすることが好ましく、4.5以下とすることがより好ましく、4.0以下とすることがさらに好ましい。

【0048】

フィルムの溶融比抵抗値をさらに下げるためには、上記アルカリ土類金属化合物およびリン含有化合物に加えて、フィルム中にアルカリ金属化合物を含有させることが望ましい。アルカリ金属化合物は、単独でフィルムに含有させても溶融比抵抗値を下げることはできないが、アルカリ土類金属化合物およびリン含有化合物の共存系に追加することで、溶融比抵抗値を著しく下げることができる。その理由については明らかではないが、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、およびリン含有化合物の三者で錯体を形成することによって、溶融比抵抗値を下げているものと推定される。

【0049】

フィルム中のアルカリ金属化合物の含有量は、アルカリ金属原子 M^1 を基準にして、例えば、0ppm(質量基準、以下同じ)以上とすることが好ましく、5ppm以上とすることがより好ましく、6ppm以上とすることがさらに好ましく、7ppm以上とすることが特に好ましい。なお、アルカリ金属化合物の含有量を多くしすぎても、溶融比抵抗値の低減効果が飽和してしまい、さらには異物の生成量が増大する。そのためアルカリ金属化合物の含有量は、アルカリ金属原子 M^1 を基準にして、例えば、100ppm以下とすることが好ましく、90ppm以下とすることがより好ましく、80ppm以下とすることがさらに好ましい。

【0050】

上記アルカリ土類金属化合物としては、アルカリ土類金属の水酸化物、アルコキシド、脂肪族カルボン酸塩(酢酸塩、酪酸塩等、好ましくは酢酸塩)、芳香族カルボン酸塩(安息香酸塩)、フェノール性水酸基を有する化合物との塩(フェノールとの塩等)等が挙げられる。またアルカリ土類金属としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等(好ましくはマグネシウム)が挙げられる。好ましいアルカリ土類金属化合物には、水酸化マグネシウム、マグネシウムメトキシド、酢酸マグネシウム、酢酸カルシウム、酢酸ストロンチウム、酢酸バリウム等、特に酢酸マグネシウムが含まれる。上記アルカリ土類金属化合物は、単独で、または2種以上組み合わせて使用できる。

【0051】

上記リン含有化合物としては、リン酸類(リン酸、亜リン酸、次亜リン酸等)、及びそのエステル(アルキルエステル、アリールエステル等)、並びにアルキルホスホン酸、アリールホスホン酸およびそれらのエステル(アルキルエステル、アリールエステル等)が挙げられる。好ましいリン化合物としては、リン酸、リン酸の脂肪族エステル(リン酸のアルキルエステル等;例えば、リン酸モノメチルエステル、リン酸モノエチルエステル、リン酸モノブチルエステル等のリン酸モノ C_{1-6} アルキルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸ジエチルエステル、リン酸ジブチルエステル等のリン酸ジ C_{1-6} アルキルエ

ステル、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル等のリン酸トリC₁₋₆アルキルエステル等)、リン酸の芳香族エステル(リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル等のリン酸のモノ、ジ、またはトリC₆₋₉アリールエステル等)、亜リン酸の脂肪族エステル(亜リン酸のアルキルエステル等;例えば、亜リン酸トリメチル、亜リン酸トリブチル等の亜リン酸のモノ、ジ、またはトリC₁₋₆アルキルエステル等)、アルキルホスホン酸(メチルホスホン酸、エチルホスホン酸等のC₁₋₆アルキルホスホン酸)、アルキルホスホン酸アルキルエステル(メチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジメチル等のC₁₋₆アルキルホスホン酸のモノまたはジC₁₋₆アルキルエステル等)、アリールホスホン酸アルキルエステル(フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル等のC₆₋₉アリールホスホン酸のモノまたはジC₁₋₆アルキルエステル等)、アリールホスホン酸アリールエステル(フェニルホスホン酸ジフェニル等のC₆₋₉アリールホスホン酸のモノまたはジC₆₋₉アリールエステル等)等が例示できる。特に好ましいリン含有化合物には、リン酸、リン酸トリアルキル(リン酸トリメチル等)が含まれる。これらリン含有化合物は単独で、または2種以上組み合わせて使用できる。

【0052】

上記アルカリ金属化合物としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、脂肪族カルボン酸塩(酢酸塩、酪酸塩等、好ましくは酢酸塩)、芳香族カルボン酸塩(安息香酸塩)、フェノール性水酸基を有する化合物との塩(フェノールとの塩等)等が挙げられる。またアルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等(好ましくはナトリウム)が挙げられる。好ましいアルカリ土類金属化合物には、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸リチウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム等、特に酢酸ナトリウムが含まれる。

【0053】

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールにおけるフィルムは、多価カルボン酸成分と多価アルコール成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとして有する。

【0054】

エステルユニットにおいて多価カルボン酸成分を形成するための多価カルボン酸類としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、オルトフタル酸等の芳香族ジカルボン酸類;アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸類;脂環式ジカルボン酸類;等、およびこれらのエステル形成誘導体等が挙げられる。

【0055】

なお、上述の脂肪族ジカルボン酸類を用いる場合は、フィルムの多価カルボン酸成分100モル%中、脂肪族ジカルボン酸成分が3モル%未満であることが好ましい。詳細は後述するが、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、耐破れ性、強度、耐熱性等を発揮させるために、エチレンテレフタレートユニットを主たる構成ユニットとすることが望ましい。よって、フィルム中の多価カルボン酸成分はテレフタル酸成分が主体となることが推奨されるが、脂肪族ジカルボン酸成分量が3モル%以上である場合、該フィルムから得られる熱収縮性ラベルでは、容器への高速装着に耐え得るだけの剛性(フィルムの腰)が得られない場合がある。

【0056】

また、3価以上の多価カルボン酸類(例えば、トリメリット酸やピロメリット酸、およびこれらの無水物等)は用いないことが好ましい。これらの多価カルボン酸成分を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、十分な熱収縮率が得られ難くなる場合がある。

【0057】

エステルユニットにおいて多価アルコール成分を形成するための多価アルコール類としては、エチレンテレフタレートユニットを形成するため、エチレングリコールが用いられる。その他、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1

、5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール等の脂肪族ジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等の脂環式ジオール、ダイマージオール、ビスフェノール化合物またはその誘導体のアルキレンオキサイド付加物、等も併用可能である。

【0058】

本発明のフィルムでは、炭素数3~6のジオール（例えばプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール等）のうち1種以上や、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを用いて、ガラス転移温度（T_g）を60~75℃に調整したポリエステルを使用することが好ましい。

【0059】

特に、上記の各熱収縮率の確保、収縮仕上り外観の向上、および容器補強効果確保の点で、ネオペンチルグリコールを併用したポリエステルを用いることが望ましい。フィルムが多価アルコール成分100モル%中、ネオペンチルグリコール成分量は15モル%以上、好ましくは18モル%以上であって、27モル%以下、好ましくは25モル%以下であることが推奨される。また、ネオペンチルグリコール以外の炭素数3~6のジオールを用いる場合では、フィルムが多価アルコール成分100モル%中、これらのジオール成分が3モル%以上、好ましくは5モル%以上であって、15モル%以下、好ましくは13モル%以下であることが望ましい。この他、1, 4-シクロヘキサンジメタノールを用いる場合では、フィルムが多価アルコール成分100モル%中、1, 4-シクロヘキサンジメタノール成分量は15モル%以上、好ましくは18モル%以上であって、27モル%以下、好ましくは25モル%以下とすることが推奨される。

【0060】

なお、上記例示の好適な多価アルコール類を除く炭素数8個以上のジオール（例えばオクタジオール等）や、3価以上の多価アルコールは用いないことが好ましい。これらのジオール成分や多価アルコール成分を有する熱収縮性ポリエステル系フィルムでは、十分な熱収縮率が得られ難くなる場合がある。

【0061】

また、多価アルコール類ではないが、ε-カプロラクトンに代表されるラクトン類も一部使用してもよい。ラクトン類は、開環して両端にエステル結合を有するユニットとなる。

【0062】

フィルムの耐破れ性、強度、耐熱性等を考慮すれば、熱収縮性ポリエステル系フィルムの構成ユニット100モル%中、エチレンテレフタレートユニットが50モル%以上となるように選択することが好ましい。従って、多価カルボン酸成分100モル%中、テレフタル酸成分（テレフタル酸またはそのエステルからなる成分）を50モル%以上、多価アルコール成分100モル%中、エチレングリコール成分を50モル%以上、とすることが好ましい。エチレンテレフタレートユニットは、55モル%以上がより好ましく、60モル%以上がさらに好ましい。

【0063】

熱収縮性ポリエステル系フィルムを構成するポリエステルは常法により熔融重合することによって製造できるが、多価カルボン酸類と多価アルコール類とを直接反応させ得られたオリゴマーを重縮合する、いわゆる直接重合法、多価カルボン酸のメチルエステル体と多価アルコールとをエステル交換反応させたのちに重縮合する、いわゆるエステル交換法等が挙げられ、任意の製造法を適用することができる。また、その他の重合方法によって得られるポリエステルであってもよい。ポリエステルの重合度は、固有粘度にして0.3~1.3 dl/gのものが好ましい。

【0064】

重合触媒としては、慣用の種々の触媒が使用でき、例えば、チタン系触媒、アンチモン系触媒、ゲルマニウム系触媒、スズ系触媒、コバルト系触媒、マンガン系触媒等、好ましくはチタン系触媒（チタニウムテトラブトキシド等）、アンチモン系触媒（三酸化アンチ

モン等)、ゲルマニウム系触媒(二酸化ゲルマニウム等)、コバルト系触媒(酢酸コバルト等)等が挙げられる。

【0065】

アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、リン含有化合物の添加時期は特に限定されず、エステル化反応前、エステル化中、エステル化終了から重合工程開始までの間、重合中、および重合後のいずれの段階であってもよいが、好ましくはエステル化工程の後の任意の段階、さらに好ましくはエステル化終了から重合工程開始までの間である。エステル化工程の後にアルカリ土類金属化合物、リン含有化合物(および必要に応じてアルカリ金属化合物)を添加すると、それ以前に添加する場合に比べて異物の生成量を低減できる。

【0066】

また、必要に応じて、シリカ、二酸化チタン、カオリン、炭酸カルシウム等の微粒子をフィルム原料に添加してもよく、さらに酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、抗菌剤等を添加することもできる。

【0067】

次に、全長に亘って均一な組成や熱収縮挙動を示す長尺フィルムの好ましい製造方法を説明する。

【0068】

一般に、熱収縮性ポリエステル系フィルムは、熱収縮特性と強度等を両立させる観点から、2種以上の種類・組成の異なるポリエステルをブレンドしたり、共重合モノマー成分を複数にする等して、主たる構成ユニット以外に副次的構成ユニットを原料ポリエステル中に導入して、得られるフィルムの特性を変化させる手法が採用されている。このとき、1以上の副次的構成ユニットをフィルム中に含有させる手段としては、共重合を行ってこの共重合ポリエステルの単独使用する方式と、異なる種類のホモポリエステルあるいは共重合ポリエステルのブレンドする方式がある。共重合ポリエステルの単独使用する方式では、ロールに巻回された長尺フィルムにおいてフィルム組成の変動はほとんど起こらないが、延伸条件によって熱収縮挙動がばらつくことがある。

【0069】

一方、ブレンド方式では、ブレンド比率を変更するだけでフィルムの特性を容易に変更でき、多品種のフィルムの工業生産にも対応できるため、工業的には広く行われている。ブレンド法では、具体的には、Tgの異なる2種以上のポリエステルのブレンドして使用することが好ましい。ブレンドするポリエステルの3種以上であってもよい。なお、2種以上のポリエステルのブレンドして用いることで、例えば、ポリエステル同士が相溶せず、フィルムが白化する等のトラブルが懸念される。しかし、通常は、後述するフィルム押出工程において、加熱されることでエステル交換反応が生じ、フィルムに含まれるポリエステル全体が共重合ポリエステルとなる結果、上記の白化等のトラブルは回避されることが判明している。こうしたエステル交換反応による共重合体化は、例えば、Tgの異なる2種以上のポリエステルのブレンドから得られるフィルムについて、公知の方法で測定したTgが単一の値となることから確認できる。

【0070】

しかし、上記のようなポリエステルのブレンドの場合は特に、1本のロールに巻かれるフィルムの組成変動や物性変動が大きくなることが見出されているため、本発明で規定する要件を満足するフィルムロールを得るには、下記の手法を用いることが好ましい。

【0071】

(1) チップ形状の均一化

ブレンド方式では、通常、組成の異なる複数の原料ポリエステルチップをホッパ内でブレンドした後、押出機内へチップ混合物を導入し、ポリエステルの熔融混練して押出して、フィルム化する。例えば、原料となるポリエステルが3種類ある場合、3個のホッパにそれぞれのポリエステルチップを連続式あるいは間欠式に供給し、必要に応じて緩衝ホッパを介して、最終的には、押出機直前あるいは直上のホッパ(便宜上「最終ホッパ」とい

う) で3種類のポリエステルチップを混ぜながら、押出機の出出量に合わせて原料チップを定量的に出出機に供給してフィルムを形成するのである。ところが、最終ホッパの容量あるいは形状によっては、最終ホッパ内のチップ量が多い場合と残量が少なくなった場合に、最終ホッパから押出機へと供給されるチップの組成が異なってくるという原料偏析の現象が発生していることが本発明者等によって見出された。この問題は、各種ポリエステルチップの形状あるいは比重が異なっている場合、特に、顕著に現れる。その結果、長尺フィルムのポリエステル組成が変動してしまうのである。

【0072】

従って、使用量の最も多いポリエステルと、このポリエステルとは組成の異なる他のポリエステル1種以上を混合して熔融押出する工程を含む熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを製造する際に、前記各要件を満足するようなフィルム物性の変動の少ないフィルムを得るためには、フィルムを構成するポリエステルの組成変動を低減する手段として、使用する複数種のポリエステルチップの形状を合わせて、最終ホッパ内での原料偏析現象を抑止することが好ましい。

【0073】

ポリエステルフィルムの原料チップを製造するには、通常、重合後、熔融状態のポリエステルを重合装置からストランド状で取り出し、直ちに水冷した後、ストランドカッターでカットする方法が採用されている。このため、ポリエステルのチップは、通常、断面が楕円形の楕円柱状となる。このとき、使用量の最も多いポリエステルチップに混合される他のポリエステルの原料チップとして、使用量の最も多いポリエステルの原料チップの断面楕円の平均長径(mm)、平均短径(mm)および平均チップ長さ(mm)に対して、それぞれ±20%以内の範囲であるものを用いれば、上記原料偏析を低減させ得ることを突き止めた。これらの平均値がそれぞれ±15%以内の範囲のものを用いることがより好ましい。

【0074】

チップの大きさに違いがあると、最終ホッパ内をチップの混合物が落下していくときに、小さいチップは先に落下し易いため、最終ホッパ内のチップ残量が少なくなると、大きいチップの比率が多くなって、これが原料偏析の原因になるのである。しかし、上記範囲内のチップを用いることで、これらの原料偏析を低減させることができ、フィルム組成の均一な長尺フィルムを得ることができる。

【0075】

(2) ホッパ形状の適正化

フィルムを得るに当たっては押出機が用いられるが、最終ホッパ形状の適正化も、組成が均一な長尺フィルムを得るための好ましい手段である。すなわち、漏斗状ホッパの傾斜角が65°より小さいと、小さいチップのみが先に落下してしまつて、原料偏析の原因になるからである。傾斜角が65°以上のホッパを用いることで、大きいチップも小さいチップと同様に落とし易くすることができ、内容物(チップ)の上端部が水平面を保ちつつホッパ内を下降していくため、原料偏析の低減に役立つ。より好ましい傾斜角は70°以上である。なお、ホッパの傾斜角とは、漏斗状の斜辺と、水平な線分との間の角度である。最終ホッパの上流に複数のホッパを使用してもよく、この場合、いずれのホッパにおいても、傾斜角を65°以上、より好ましくは70°以上とするとよい。

【0076】

(3) ホッパ容量の適正化

ホッパ内での原料偏析を低減する手段として、ホッパの容量を適正化することも好ましい手段である。ホッパの適正な容量としては、押出機の1時間当たりの吐出量の15~120質量%の範囲内である。この吐出量の15質量%程度以上の容量がホッパにないと原料の安定供給が難しいこと、また大きすぎるホッパでは、原料チップ混合物が長時間に亘ってホッパ内に留まることとなつて、その間にチップの偏析が生じるおそれがあること、等が、ホッパ容量を上記範囲内とする理由である。ホッパの容量は押出機の1時間当たりの吐出量の20~100質量%の範囲内がより好ましい。

【0077】

(4) 微粉体の低減

組成が均一な長尺フィルムを得るためには、使用する原料チップの削れ等により発生する微粉体の比率を低減することも好ましい手段である。微粉体が原料偏析の発生を助長するので、工程内で発生する微粉体を除去して、ホッパ内に含まれる微粉体の比率を低減することが好ましい。含まれる微粉体の比率は、原料チップが押出機に入るまでの全工程を通じて、原料100質量%中、1質量%以内に制御することが好ましく、0.5質量%以内に制御することがさらに好ましい。具体的には、ストランドカッターでチップを製造した後に、篩を通す方法、原料チップを空送等する場合にサイクロン式エアフィルタを通す方法等により、微粉体を除去すればよい。

【0078】

(5) 延伸工程におけるフィルムの表面温度の均一化

長尺フィルムの熱収縮挙動を変動させる要因には、前述のフィルムを構成するポリエステル成分の組成変動の他に、フィルムを延伸する際の工程変動も挙げられる。すなわち、長尺フィルムの熱収縮率変動を低減するには、フィルムを延伸する工程での温度変動を抑止して、フィルムの表面温度の変動幅をできるだけ低減することが好ましい。

【0079】

ポリエステルフィルムの場合、テンターを用いて横方向に1軸延伸する際には、延伸前の予備加熱工程、延伸工程、延伸後の熱処理工程、緩和処理、再延伸処理工程等がある。特に、予備加熱工程、延伸工程および延伸後の熱処理工程において、任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅が、平均温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内に制御することは、熱収縮挙動の均一化のための好ましい手段である。平均温度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 以内であればさらに好ましい。

【0080】

予備加熱工程と延伸工程と延伸後の熱処理工程での温度変動は、熱収縮率（最大収縮方向および直交方向）や最大熱収縮応力値の変動に大きく影響を及ぼす。従って、これらの工程でのフィルムの表面温度の変動幅が小さいと、フィルム全長に亘って同一温度で延伸や熱処理されることになって、熱収縮挙動が均一化する。もちろん、緩和処理や再延伸処理工程においても、フィルムの表面温度の変動幅が小さいことが好ましい。

【0081】

フィルム表面温度の変動を小さくするには、例えば、フィルムを加熱する熱風の風速を制御できるようにインバーターを取り付けた風速変動抑制設備を用いたり、熱源に500kPa以下（5kgf/cm²以下）の低圧蒸気を使用して、熱風の温度変動を抑制できる設備等を用いるとよい。

【0082】

任意ポイントにおいて測定されるフィルムの表面温度の変動幅とは、例えば延伸工程に入ってから2m経過したところで、フィルム製造中、連続的にフィルム表面温度を、例えば赤外式の非接触表面温度計で測定した場合の変動幅をいう。1ロール分のフィルム製造が終了した時点で、平均温度が算出できるので、フィルム表面温度の変動幅が、平均温度 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内であれば、フィルムの定常領域の全長に亘って同条件で延伸されていることとなり、熱収縮挙動の変動も小さくなる。

【0083】

長尺フィルムの組成を均一化して、熱収縮挙動の変動を抑えるためには、上記手段(1)～(5)の全てを採用することが好ましい。従って、手段(4)によって微粉体を低減し、手段(1)に規定されるサイズの原料チップを用い、手段(2)の傾斜角が 65° 以上で、かつ容量が手段(3)を満足するホッパを用いて、各原料チップを混合した後、連続的に押出機へ定量供給し、吐出量を制御しながら、フィルムを製膜し、手段(5)によって精密に温度管理された状態で延伸工程を行うことが望ましい。なお、原料チップは予め混合した後、いくつかの中間（緩衝）ホッパを介して、最終ホッパおよび押出機に供給してもよい。複数種の原料チップを混合する際には、原料チップを連続的に定量供給でき

る装置を用いてホップ内で混合する方法、あるいは、ブレンダー等を使用して事前に混合する方法等があるが、後者の場合には、混合物の排出時に原料偏析が発生しないように、原料チップサイズ等に留意することが好ましい。

【0084】

具体的なポリエステルフィルムの製造例を説明する。まず、手段(1)を満足する大きさに制御した原料チップを、ホップドライヤー、パドルドライヤー等の乾燥機、または真空乾燥機を用いて乾燥し、200～300℃の温度でフィルム状に押出す。あるいは、未乾燥のポリエステル原料をベント式押出機内で水分を除去しながら同様にフィルム状に押出す。押出しに際してはTダイ法、チューブラ法等、既存のどの方法を採用しても構わない。押出し後は、キャストイングロールで冷却して(急冷)未延伸フィルムを得る。なお、この「未延伸フィルム」には、フィルム送りのために必要な張力が作用したフィルムも含まれるものとする。

【0085】

本発明のフィルムロールに巻回されるフィルムとしては、単一の層からなるフィルムでもよいが、2以上の層(例えば、2層、3層、4層など)を積層した積層フィルムであってもよい。積層フィルムとする場合には、各層に同じ組成のポリエステルを採用してもよいが、層毎に異なる組成のポリエステルを用いることも好ましい。また、3層とする場合では、両外層に同一の組成のポリエステルを用い、中心層に他の組成のポリエステルを用いる構成とすることも推奨される。このような積層フィルムとする場合の積層方法は特に限定されないが、例えば、公知の共押出法などにより、上記の未延伸フィルムを得る方法が採用可能である。

【0086】

なお、上述したように、上記押出機とキャストイングロールの間に電極を配設し、電極とキャストイングロールとの間に電圧を印加し、静電的にフィルムをロールに密着させることも、フィルムの厚み分布の均一化を図る点で推奨される。

【0087】

上記未延伸フィルムに対して延伸処理を行う。延伸処理は、上記キャストイングロール等による冷却後、連続して行ってもよいし、冷却後、一旦ロール状に巻き取って、その後行ってもよい。

【0088】

本発明の目的を達成するには、最大収縮方向がフィルム横(幅)方向であることが、生産効率上実用的であるので、以下、主収縮方向を横方向とする場合の延伸法の例を示す。なお、最大収縮方向をフィルム縦(長手)方向とする場合も、下記方法における延伸方向を90°変える等、通常の操作に準じて延伸することができる。

【0089】

また、目的とする熱収縮性ポリエステル系フィルムの厚み分布を均一化させることに着目すれば、テンター等を用いて横方向に延伸する際、延伸工程に先立って予備加熱工程を行うことが好ましく、この予備加熱工程では、熱伝導係数が $0.00544 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ($0.0013 \text{ カロリー/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$) 以下となるように、低風速で、フィルム表面温度が $T_g + 0^\circ\text{C} \sim T_g + 60^\circ\text{C}$ の範囲内のある温度になるまで加熱を行うことが好ましい。

【0090】

横方向の延伸は、 $T_g - 20^\circ\text{C} \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ (より好ましくは $T_g - 5^\circ\text{C} \sim T_g + 15^\circ\text{C}$) の範囲内の所定温度で行う。前記熱収縮特性を満足するためには、延伸を2段階以上に分けて行うことが望ましい。以下、2段階で延伸する場合を例にとって説明する。

【0091】

まず1段階目の延伸を行う。延伸倍率は、4.4倍以上6.0倍以下、好ましくは4.8倍以上5.5倍以下に延伸する。延伸倍率は、未延伸フィルムに対して4.4倍以上6.0倍以下、好ましくは4.8倍以上5.5倍以下とする。1段階目の延伸温度は、上記の温度($T_g - 5^\circ\text{C} \sim T_g + 15^\circ\text{C}$ の範囲内の所定温度)とする。

【0092】

次に、フィルムを延伸方向に緊張させた状態で熱固定を行うことが好ましい。その際の緊張率は、1段階目の延伸後のフィルムに対して1%以上6%以下、好ましくは2%以上5%以下とすることが推奨される。また、熱固定温度は、1段階目の延伸温度と同じにするか、上記の温度範囲内で、1段階目の延伸温度よりも1~5℃程度低くし、熱固定時間は0.5秒以上5秒以下、好ましくは1秒以上3秒以下とすることが望ましい。

【0093】

次に、2段階目の延伸を行う。延伸倍率は、熱固定後（熱固定を実施しない場合は1段階目の延伸後）のフィルムに対して1.1倍以上1.5倍以下（好ましくは1.3倍以下）とする。2段階目の延伸温度は、熱固定温度と同じにするか、上記の温度範囲内で、熱固定温度よりも1~5℃程度低くすることが好ましい。

【0094】

その後、好ましくはフィルムにわずかに緊張をかけつつ、冷却して熱収縮性ポリエステル系フィルムを得る。冷却時の緊張率は、2段階目の延伸後のフィルムに対して、0.1~3%とすることが好ましい。

【0095】

なお、延伸の工程を3段階とする場合には、2段階目の延伸と3段階目の延伸の間に上記熱固定工程を入れることが望ましい。熱固定工程の条件は、上記の熱固定条件に準じて決定すればよい。また、3段階目の延伸条件も、上記2段階目の延伸条件に準じて決定すればよい。

【0096】

フィルムの熱収縮率制御などの観点からは、延伸の段階数は多い方が好ましいが、あまり段階数が多過ぎる場合、工業生産における延伸設備の設計が困難となるため、6段階以下、好ましくは4段階以下とすることが望ましい。

【0097】

この横延伸工程においては、前記したようにフィルム表面温度の変動を小さくすることができる設備を使用することが好ましい。

【0098】

延伸の方法としては、テンターでの横1軸延伸ばかりでなく、縦方向に1.0倍~4.0倍、好ましくは1.1倍~2.0倍の延伸を施してもよい。このように2軸延伸を行う場合は、逐次2軸延伸、同時2軸延伸のいずれでもよく、必要に応じて、再延伸を行ってもよい。また、逐次2軸延伸においては、延伸の順序として、縦横、横縦、縦横縦、横縦横等のいずれの方式でもよい。これらの縦延伸工程あるいは2軸延伸工程を採用する場合においても、横延伸と同様に、予備加熱工程、延伸工程等において、フィルム表面温度の変動をできるだけ小さくすることが好ましい。

【0099】

延伸に伴うフィルムの内部発熱を抑制し、幅方向のフィルム温度斑を小さくする点に着目すれば、延伸工程の熱伝達係数は、 $0.00377 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ (0.0009 カロリー/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$) 以上とすることが好ましい。 $0.00544 \sim 0.00837 \text{ J/cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ($0.0013 \sim 0.0020$ カロリー/ $\text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$) がより好ましい。

【0100】

本発明における熱収縮性ポリエステル系フィルムロールは、幅0.2m以上の熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻き取りコア（芯）に長さ300m以上巻取ったものであることが好ましい。幅が0.2mに満たないフィルムのロールは、工業的に利用価値の低いものであり、また、長さ300mに満たないフィルムロールは、フィルムの巻長が少ないために、フィルムの全長に亘る組成や熱収縮挙動の変動が小さくなるので、本発明の効果が発現しにくくなる。熱収縮性ポリエステル系フィルムロールの幅は0.3m以上がより好ましく、0.4m以上がさらに好ましい。また、ロールに巻回される熱収縮性ポリエステル系フィルムの長さは400m以上がより好ましく、500m以上がさらに好ましい。

**【0101】**

フィルムロールの幅および巻長の上限は特に制限されるものではないが、取扱いのしやすさから、一般的には幅 1.5 m 以下、巻長はフィルム厚み $45\text{ }\mu\text{m}$ の場合に 6000 m 以下が好ましい。また、巻取りコアとしては、通常、3 インチ、6 インチ、8 インチ等のプラスチックコア、金属製コアあるいは紙管を使用することができる。

【0102】

また、本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムロールを構成するフィルムの厚みは特に限定するものではないが、例えばラベル用熱収縮性ポリエステル系フィルムとしては、 $10\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $20\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $20\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

【0103】

本発明のロールに巻回された熱収縮性ポリエステル系フィルムを用いて得られる熱収縮性ラベルは、PET ボトル等のフルラベル（部分的に高収縮率が要求されるようなラベル）に用いても、良好な収縮仕上がり外観を呈することができる。また、短時間の処理で高収縮率となり得る。さらに、被覆収縮された PET ボトル等の容器を補強する効果も有する。また、1 個 1 個のラベルの熱収縮挙動にばらつきがなく、不良の発生率が極めて小さい。

【0104】

上記熱収縮性ポリエステル系フィルムを熱収縮性ラベルとするには、例えば、収縮前の熱収縮性フィルムロールを、温度・湿度を制御した環境内に所定時間保管した後取り出し、ロールからフィルムを繰り出しながら、公知のチューブ状成形装置を用いて、フィルム片端の片面の端縁から少し内側に接着用溶剤を所定幅で塗布し、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着し、チューブに加工する。加工したチューブは、一旦平らに潰した状態でロールに捲き取るか、チューブ加工の後、連続して所定長さに裁断して、熱収縮性ラベルとすることができる。

【0105】

フィルムの接着は、フィルムの一部を溶融させる溶融接着法を採用することも可能であるが、ラベルの熱収縮特性の変動等を抑制する観点からは、溶剤を用いて行うことが好ましい。使用し得る溶剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン等の芳香族炭化水素；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素；フェノール等のフェノール類；テトラヒドロフラン等のフラン類；1, 3-ジオキソラン等のオキソラン類；等の有機溶剤が挙げられるが、中でも、安全性が高い点で、1, 3-ジオキソランが望ましい。

【0106】

上記の熱収縮性ラベルは、PET ボトル等の容器に装着した後、上述したような公知の熱収縮手段（熱風トンネルやスチームトンネル等）で熱収縮させることができる。

【0107】

本発明の熱収縮性ラベルを被覆収縮させた PET ボトルは、例えば、従来の PET ボトルよりも重さが 30 % 程度少ないものであっても、例えば輸送や販売等の際に、従来の PET ボトルと同様に取り扱うことができる程度に補強されている。なお、この場合、PET ボトルの胴部表面積の 75 % 以上がラベルで覆われていることが好ましい。

【0108】

例えば、本発明の熱収縮性フィルムから以下のようにして得られるラベルでは、後記方法によって測定されるボトル径変化率が、好ましくは 10 % 以下、より好ましくは 7 % 以下であり、優れた容器補強効果を発揮し得る。

【0109】

フィルムの片端の片面の端縁から少し内側に 1, 3-ジオキソランを $3\pm 1\text{ mm}$ 幅で塗布し（塗布量： $3.0\pm 0.3\text{ g/mm}^2$ ）、該端部を重ね合わせた後、長さ 14 cm、直径 6.7 cm のサイズに裁断して円筒状ラベルを得る。質量 20.5 g の 500 mL 丸型 PET ボトル [高さ 21 cm、中央部（胴部）直径 6.5 cm] に 500 mL の水を充

填した後密封し、これに上記の円筒状ラベルを装着して、ゾーン温度 85℃ のスチームトンネルを 2.5 秒で通過させて該ラベルを収縮させる。このようにして得られるラベル被覆ボトルの側面中央部に、東洋精機社製「ストログラフ V10-C」を用いて圧縮モードで 15 kg の荷重を掛けたときのボトル中央部の径 (W_1) を測定し、下記式に従ってボトル径変化率 (%) を求める。

$$\text{ボトル径変化率 (\%)} = 100 \times (W_1 - W_2) / W_2$$

ここで、 W_2 は、荷重を掛ける前のボトル中央部の径である。

【0110】

なお、上記ボトル径変化率が 10% を超えるようなラベルでは、例えば自動販売機内で被覆容器が落下した場合に、該容器が変形し易く、詰まり等の原因となることがあるため、好ましくない。

【実施例】

【0111】

以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施する場合は、本発明に含まれる。なお、実施例および比較例で得られたフィルムの物性の測定方法は、以下の通りである。

【0112】

(1) 定常領域の確認と試料切り出し部の設定

後述する実施例および比較例で得られた長さ 1000 m のフィルムが巻回されたフィルムロールについて、フィルムの第 2 端部 (巻き終り部) から 20 m 間隔で 5 点試料を切出し、フィルムの第 1 端部 (巻き始め部) から 200 m 内側の部分から前記第 1 端部に向けて 20 m 間隔で 5 点の試料を切出し、これら試料の最大収縮方向の熱収縮率 (後述) を測定した。各試料の熱収縮率は、20% 以内の幅に収まっていた。しかもフィルムの製造中、製造・延伸工程は安定していた。従って各フィルムロールは、フィルムの全長に亘って定常領域に該当していることが確認された。

【0113】

また各測定においては、1 番目の試料切り出し部をフィルムの第 2 端部 (巻き終わりから 0 m) とし、最終の試料切り出し部は、フィルムの第 1 端部 (巻き始めから 0 m) とし、全部で 11 箇所の試料切り出し部から試料を採取した。各物性測定においては特に断らない限り、各試料切り出し部から 10 個の試料を切り出し、各試料切り出し部における 10 個の試料の物性の平均値を、その切り出し部における試料の物性値とした。

【0114】

(2) 熱収縮率

上記各試料切り出し部でフィルムを 10 cm × 10 cm の正方形に裁断し、下記 (A)、(B) および (C) の温度の温水中に、無荷重状態で 5 秒浸漬して熱収縮させた後、25℃ ± 0.5℃ の水中に 10 秒浸漬させ、該水中から引き出して試料の縦および横方向の長さを測定し、下記式に従って求める。

$$\text{熱収縮率 (\%)} = 100 \times (\text{収縮前の長さ} - \text{収縮後の長さ}) \div (\text{収縮前の長さ})$$

ここで、(A) : 75℃ ± 0.5℃, (B) : 85℃ ± 0.5℃, (C) : 95 ± 0.5℃ である。最も収縮率の大きい方向を最大収縮方向、最大収縮方向に直交する方向を直交方向とする。上記 (B) の温度では、全てのフィルムにおける熱収縮率の平均値と最大値と最小値を表 4 に示した。また、フィルム No. 2、9、11 については (A) と (C) の温度についても熱収縮率の平均値と最大値と最小値を表 5 に示した。他のフィルムについての熱収縮率は、全ての試料の平均値のみを表 4 と表 6 に示した。

【0115】

(3) 熱収縮率差 Δ

矩形のフィルムの対向する一組の端部のみ把持し得るように、2 つのチャックを対向して有する型を用意する。熱収縮性ポリエステル系フィルムを、最大収縮方向に平行に、正方形または長方形に裁断する。裁断後のフィルムを上記型で固定する。固定は、該フィルムの、最大収縮方向に直交する両端部をチャックで把持し、且つチャック間のフィルム長

さと、型のチャック間距離の比が、1:0.9となるようにフィルムを弛ませて行う。その後、型に固定したフィルムを、95℃±0.5℃の温水中に無荷重状態で5秒間浸漬して熱収縮させた後、直ちに25℃±0.5℃の水中に無荷重状態で10秒間浸漬し、引き上げる。このフィルムを型からはずし、付着水を除去して、最大収縮方向に10%熱収縮させたフィルムを得る。その後、このフィルムを無緊張状態で、空气中、25℃以下の環境下に置き、できるだけ短時間で次の工程に供する。

【0116】

このフィルムを10cm×10cmの正方形に裁断し、95±0.5℃の温水中に、無荷重状態で5秒浸漬して熱収縮させた後、25℃±0.5℃の水中に10秒浸漬させ、該水中から引き出して試料の縦および横方向の長さを測定し、上記の熱収縮率算出式に従って最大収縮方向の熱収縮率 X_{10} を求める。また、上記(1)の(C)の条件で求められる最大収縮方向の熱収縮率を X_0 とする。これらの値から、下式に従って、熱収縮率差 Δ (%)を算出し、全ての試料についての平均値を表4と6に示した。

$$\Delta = X_0 - X_{10}$$

【0117】

(4) 最大熱収縮応力値

加熱炉付き引張試験機(東洋精機株式会社製「テンシロン」)を用いて測定する。熱収縮前のフィルムから、最大収縮方向の長さが200mmで、幅が20mmの試料を切り出し、予め90℃に加熱しておいた引張試験機の送風を止め、試料をチャック間距離100mmとし、試験片のチャック間長さと、チャック間距離が、1:0.9となるように、試験片を弛ませて取り付けした後、速やかに加熱炉の扉を閉め、(温度90℃、吹き出し速度5m/秒の熱風を、奥、左および右の三方向から供給)を開始した時に検出される収縮応力を測定し、測定チャートから10%収縮後の最大熱収縮応力値(MPa)を求める。表には、全ての試料の最大熱収縮応力値の平均値を表6に示した。

【0118】

(5) 厚み分布

長さ50cm、幅5cmで、フィルムの最大収縮方向を長さ方向とする試験片を各切り出し部ごとに10本作成し、夫々の試験片について、接触式厚み計(例えば、アンリツ株式会社製「KG60/A」等)を用いて、長さ方向の厚みを連続的に測定してチャートに出力し、該出力結果から、最大厚み、最小厚み、および平均厚みを求め、これらから下式を用いて厚み分布を算出した後、10本の試験片の厚み分布の平均値をその切り出し部におけるフィルムの厚み分布とする。表には、全ての切り出し部における厚み分布の平均値を表6に示した。

$$\text{厚み分布} = [(\text{最大厚み} - \text{最小厚み}) / \text{平均厚み}] \times 100$$

【0119】

(6) 溶融比抵抗値

温度275℃で溶融した試料(フィルム)中に一对の電極板を挿入し、120Vの電圧を印加する。その際の電流を測定し、下式に基づいて溶融比抵抗値 S_i ($\Omega \cdot \text{cm}$)を算出する。表6には、全ての切り出し部における溶融比抵抗値の平均値を示した。

$$S_i = (A/I) \times (V/i_o)$$

ここで、A:電極の面積(cm^2)、I:電極間距離(cm)、V:電圧(V)、 i_o :電流(A)である。

【0120】

(7) 収縮仕上り性

フィルム全長に亘って、東洋インキ製造株式会社製の草色、金色、白色のインキで3色印刷し、一旦捲取り、温度30±1℃、相対湿度85±2%に制御した環境内に250時間保管する。その後、チューブ状成形装置を用いて、フィルムの片端の片面の端縁から少し内側に1,3-ジオキソランを3±1mm幅で塗布し(塗布量:3.0±0.3g/ m^2)、直ちにフィルムを丸めて端部を重ね合わせて接着してチューブとし、平らにつぶした状態で巻き取る。このチューブを裁断して高さ14cm、直径6.7cmの円筒状ラ

ベルとする。前記した各試料切り出し部でラベルを5個作成し、ラベルを、水を充填させた500mL丸型PETボトル〔高さ21cm、中央部（胴部）直径6.5cm〕に装着し、フジアステック社製のスチームトンネル（SH-1500-L）中を、トンネル通過時間2.5秒、ゾーン温度85℃の条件でラベル全量を通して、ラベルを収縮させる。収縮仕上りの程度を目視で判断し、収縮仕上り性を2段階で評価し、表6に示した。基準は、○：シワ、飛び上がり、収縮不足が、どのラベルにも発生なし、×：シワ、飛び上がり、または収縮不足が1個以上のラベルに発生、とした。

【0121】

（8）容器補強効果（ボトル径変化率）

収縮仕上がり性の評価の際と同様にして、チューブロールを作製する。このチューブを裁断して、高さ14cm、直径6.7cmの円筒状ラベルとする。質量：20.5gの500mL丸型PETボトル〔高さ21cm、中央部（胴部）直径6.5cm〕に500mLの水を充填した後密封し、これに上記の円筒状ラベルを装着し、その後フジアステック社製のスチームトンネル（SH-1500-L）中を、トンネル通過時間2.5秒、ゾーン温度85℃の条件でラベル全量を通してラベルを収縮させる。

【0122】

このようにして得られるラベル被覆ボトルの側面中央部に、東洋精機社製「ストログラフV10-C」を用いて圧縮モードで15kgの荷重を掛けたときのボトル中央部の径（ W_1 ）を測定し、下記式に従ってボトル径変化率（%）を求める。

$$\text{ボトル径変化率（\%）} = 100 \times (W_1 - W_2) / W_2$$

ここで、 W_2 は、荷重を掛ける前のボトル中央部の径である。

【0123】

合成例1（ポリエステルの合成）

エステル化反応缶に、多価カルボン酸類としてジメチルテレフタレート（DMT）100モル%、多価アルコール類としてエチレングリコール（EG）100モル%を、多価カルボン酸類に対して2.2倍（モル比）で仕込み、触媒として三酸化アンチモンを、多価カルボン酸類に対して0.04モル%、酢酸マグネシウム四水和物を形成されるポリエステルに対しMg原子換算で81ppmとなるように、同時に仕込み、攪拌しながら230℃まで昇温し、エステル交換反応を120分常圧で行った。エステル交換反応の終了は、所定量のメタノールが留去したところとした。エステル交換反応終了後、トリメチルホスフェートをP原子換算で形成されるポリエステルに対して58ppmとなるように添加し、85分かけて減圧しながら280℃まで温度上げ、熔融粘度が7000ポイズになるまで約40分重縮合反応を行ってポリエステルAを得た。このポリエステルAの固有粘度は0.75dl/gであった。重合後、得られたポリエステルを熔融状態で重合装置からストランド状で取り出し、直ちに水冷し、その後、ストランドカッターでカットして、原料チップAを得た。

【0124】

なお、固有粘度は、チップ0.1gを精秤し、25mLのフェノール/テトラクロロエタン=3/2（質量比）の混合溶媒に溶解した後、オストワルド粘度計で30±0.1℃で測定した値である。

【0125】

合成例2～8

合成例1と同様な方法により、表1に示す仕込み組成で、ポリエステル原料チップB～Hを得た。なお、合成例2および3では、重合触媒として、三酸化アンチモンをSb原子がポリエステルに対して160ppmとなるように用いて、ポリエステルBおよびCを得た。また、合成例4と8では、重合触媒としてチタニウムテトラブトキシドを、Ti原子がポリエステルに対して90ppmとなるように用いてポリエステルDを得た。さらに合成例6では、重合触媒として酢酸コバルト四水和物を、Mg原子がポリエステルに対して20ppmとなるようにし、さらにチタニウムテトラブトキシドを、Ti原子がポリエステルに対して15ppmとなるように用いて、ポリエステルFを得た。合成例5と7では

、重合触媒については合成例 1 と同様とした。チップ D とチップ H は同じポリエステルでチップのカット条件を変えたものである。チップ H が比較例用の小さいチップである。また、表中、DMT はジメチルテレフタレート、DMN はジメチルナフタレート、EG はエチレングリコール、NPG はネオペンチルグリコール、BD は 1, 4-ブタンジオール、CHDM は 1, 4-シクロヘキサジメタノールで、PPG はプロパンジオールの略記である。

【0126】

実施例 1

上記合成例で得られた各チップを別個に予備乾燥し、表 2 に示したように、チップ A を 15 質量%、チップ B を 75 質量% および 10 質量% のチップ D を、押出機直上のホッパに、定量スクリュウフィーダーで連続的に別々に供給しながら、このホッパ内で混合し、280℃で単軸式押出機で熔融押出しし、その後急冷して、厚さ 260 μm の未延伸フィルムを得た。最も使用量の多いチップ B に対する形状差 (%) を表 2 に併せて示した。ホッパは、原料チップが 150 kg 入る容量を有しており、押出機の吐出量は、1 時間あたり 450 kg であった。また、ホッパの傾斜角は 70° であった。

【0127】

上記未延伸フィルムを 100℃で 3 秒間予熱した後、テンターで横方向に 77℃で 4.75 倍延伸 (1 段階目) し、次いで 77℃で 5 秒間、1 段階目終了時のフィルム幅に対して 3% 緊張させ (熱固定)、次いで 75℃で、熱固定終了時のフィルム幅の 1.1 倍に延伸 (2 段階目) して行った。次いで、2 段階目の延伸終了時のフィルム幅に対し、1% の緊張をかけつつ冷却して、厚さ 50 μm のポリエステル系フィルムを長さ 1000 m 以上に亘って連続的に製膜し、ロール No. 1 に巻き取った。ここで、実施例 1 においては、フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅は、予熱工程で平均温度 ±0.8℃、延伸工程で平均温度 ±0.6℃、熱処理工程で平均温度 ±0.5℃の範囲内であった。なお、フィルムの表面温度は、赤外式の非接触表面温度計を用いて測定した (以下の実施例、比較例でも同じ)。得られたフィルムロールの評価結果を表 4 ~ 6 に示す。

【0128】

実施例 2

使用したチップの種類と量を表 2 に示したように変え、傾斜角が 75° であるホッパを用い、延伸条件を表 3 に示したように変えた以外は実施例 1 と同様にして、熱収縮性ポリエステル系フィルムロール No. 2 を得た。得られたフィルムロールの評価結果を表 4 ~ 6 に示す。

【0129】

実施例 3 ~ 7

使用したチップの種類と量を表 2 に示したように変え、延伸条件を表 3 に示したように変えた以外は実施例 1 と同様にして、熱収縮性ポリエステル系フィルムロール No. 3 ~ 7 を得た。得られたフィルムロールの評価結果を表 4 ~ 6 に示す。

【0130】

実施例 8

両外層および中心層からなる 3 層の積層ポリエステル系フィルムロール No. 8 を製膜した。中心層には、夫々別個に予備乾燥したポリエステル A のチップを 15 質量%、ポリエステル C のチップを 75 質量%、ポリエステル D のチップを 10 質量% の割合で混合して用いた。また、両外層には、夫々別個に予備乾燥したポリエステル A のチップを 15 質量%、ポリエステル F のチップを 85 質量% の割合で混合して用いた。これらの混合ポリエステルチップを、T ダイを有する単軸押出機を用いて 280℃で共押出し、その後キャスティングロールで急冷して、両外層の厚さが夫々 65 μm、中心層の厚さが 130 μm の 3 層構造の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムについて、表 3 に示す条件に変更した他は、実験 1 と同様にして延伸を行い、厚さ 50 μm (両外層の厚さが夫々 12.5 μm、中心層の厚さが 25 μm) の積層ポリエステル系フィルムロール No. 8 を得た。得られたフィルムロールの評価結果を表 4、6 に示す。

【0131】

比較例 1

表 2 に示した配合で、すなわち、チップ A 40 質量%、チップ C 50 質量%、チップ D 10 質量%を事前に混合し、その後予備乾燥した。原料チップが 400 kg 入り、ホッパの傾斜角が 60° である同一の形状のホッパを 3 個直列に並べて一番上流のホッパにチップ混合物を入れ、2 個目、3 個目（最終ホッパ）の各ホッパへと移動させたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚さ 50 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムが 1000 m 巻回された熱収縮性フィルムロール No. 9 を得た。得られたフィルムロールの評価結果を表 4 ～ 6 に示す。

【0132】

比較例 2

実施例 1 と同様にして厚さ 200 μm の未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを 100℃ で 10 秒間予熱した後、テンターで横方向に 78℃ で 3.64 倍延伸（1 段階目）し、次いで 78℃ で、1 段階目終了時のフィルム幅に対して 1.1 倍に延伸（2 段階目）して、厚さ 50 μm のポリエステル系フィルムを長さ 1000 m 以上に亘って連続的に製膜し、ロール No. 10 に巻き取った。この比較例 2 においては、フィルムを連続製造したときのフィルム表面温度の変動幅が、予熱工程で平均温度 $\pm 1.0^\circ\text{C}$ 、延伸工程で平均温度 $\pm 2.5^\circ\text{C}$ 、熱処理工程で平均温度 $\pm 2.0^\circ\text{C}$ の範囲内であった。得られたフィルムロールの評価結果を表 4 ～ 6 に示す。

【0133】

比較例 3

表 2 に示した配合で、すなわち、チップ A 15 質量%、チップ B 75 質量%、チップ H 10 質量%を事前に混合し、その後予備乾燥した。原料チップが 400 kg 入り、ホッパの傾斜角が 60° である同一の形状のホッパを 3 個直列に並べて一番上流のホッパにチップ混合物を入れ、2 個目、3 個目（最終ホッパ）の各ホッパへと移動させたこと以外は、実施例 1 と同様にして、厚さ 50 μm の熱収縮性ポリエステル系フィルムが 1000 m 巻回された熱収縮性フィルムロール No. 11 を得た。得られたフィルムロールの評価結果を表 4 ～ 6 に示す。

【0134】

【表 1】

ポリエステル	仕込み組成										形状(平均値)(mm)		
	多価カルボン酸類(モル%)				多価アルコール類(モル%)						断面長径	断面短径	チップ長さ
	DMT	DMN	EG	NPG	BD	CHDM	PPG						
A	100	—	100	—	—	—	—	—	—	—	3.9	2.6	3.8
B	100	—	60	40	—	—	—	—	—	—	3.5	2.6	4.1
C	100	—	70	30	—	—	—	—	—	—	3.4	2.7	4.1
D	100	—	—	—	100	—	—	—	—	—	3.6	2.9	3.6
E	—	100	100	—	—	—	—	—	—	—	3.8	2.6	3.8
F	100	—	70	—	—	—	30	—	—	—	3.5	2.6	4.0
G	100	—	—	—	—	—	—	—	100	—	3.6	2.8	3.6
H	100	—	—	—	100	—	—	—	—	—	2.7	2.0	3.2

【0135】

【表 2】

フィルム ロールNo.	層構成	ポリエステル混合組成(質量%)								原料チップの平均形状差(%)		
		A	B	C	D	E	F	G	H	断面長径	断面短径	チップ長さ
No. 1	単層	15	75	-	10	-	-	-	-	11.4	11.5	-12.2
No. 2	単層	10	80	-	10	-	-	-	-	11.4	11.5	-12.2
No. 3	単層	15	80	-	5	-	-	-	-	11.4	11.5	-12.2
No. 4	単層	15	-	75	10	-	-	-	-	14.7	7.4	-12.2
No. 5	単層	-	-	-	15	85	-	-	-	-5.3	11.5	-5.3
No. 6	単層	15	-	-	-	-	85	-	-	11.4	0	-5.0
No. 7	単層	15	-	75	-	-	-	10	-	11.4	7.7	12.2
No. 8	3層積層	15	-	75	10	-	-	-	-	14.7	7.4	-12.2
	中心層 両外層	15	-	-	-	-	85	-	-	11.4	0	-5.0
No. 9	単層	40	-	50	10	-	-	-	-	11.4	11.5	-12.2
No. 10	単層	15	75	-	10	-	-	-	-	11.4	11.5	-12.2
No. 11	単層	15	75	-	-	-	-	-	10	21.0	21.5	21.0

【0136】

【表3】

フィルム ロールNo.	ホツパの 傾斜角 (°)	延伸条件								
		延伸1段階目		熱固定				延伸2段階目		冷却時の 緊張率 (%)
				緊張率 (%)	温度 (°C)	時間 (秒)	倍率 (倍)			
		倍率 (倍)	温度 (°C)							
No. 1	70	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1	
No. 2	75	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1	
No. 3	70	4.75	80	3	80	5	1.1	78	1	
No. 4	70	4.75	78	0	—	—	1.1	78	0	
No. 5	70	4.75	95	3	75	5	1.1	75	1	
No. 6	70	4.75	80	3	75	5	1.1	75	1	
No. 7	70	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1	
No. 8	70	4.75	78	3	75	5	1.1	75	1	
No. 9	60	4.75	84	0	—	—	1.1	77	0	
No. 10	70	3.64	78	0	—	—	1.1	78	0	
No. 11	60	4.75	77	3	77	5	1.1	75	1	

【0137】

【表4】

フィルム ロールNo.	熱収縮率(%)				熱収縮率(B) 最大収縮方向 (%)					
	(A) 70℃ 最大収縮 方向	(B) 85℃		(C) 95℃ でのΔ	平均値 (X)	最大値 (Ymax)	最小値 (Ymin)	Ymax-X	Ymin-X	
		最大収縮 方向	直交方向							
No. 1	30	78	-1	10	78.0	79.0	77.0	1.0	1.0	
No. 2	43	78	-3	11	78.0	79.0	77.0	1.0	1.0	
No. 3	48	78	-3	11	78.0	79.0	77.0	1.0	1.0	
No. 4	30	76	-2	15	76.3	77.5	75.3	1.2	1.0	
No. 5	15	76	2	15	76.0	77.3	75.3	1.3	0.7	
No. 6	13	76	-1	16	76.0	77.0	75.3	1.0	0.7	
No. 7	42	77	1	11	77.0	78.0	76.0	1.0	1.0	
No. 8	45	78	0	10	78.0	79.0	77.0	1.0	1.0	
No. 9	20	69	1	30	68.8	74.3	61.8	5.5	7.0	
No. 10	17	69	8	26	69.2	74.5	63.0	5.3	6.2	
No. 11	31	78	-1	11	78.0	79.0	72.5	1.0	5.5	

【0138】

【表 5】

フィルム ロールNo.	熱収縮率(A) 最大収縮方向 (%)					熱収縮率差 Δ(C) (%)				
	平均値 (X)	最大値 (Ymax)	最小値 (Ymin)	Ymax-X	Ymin-X	平均値 (X)	最大値 (Ymax)	最小値 (Ymin)	Ymax-X	Ymin-X
No. 2	43.0	45.5	40.0	2.5	3.0	11.0	12.0	10.0	1.0	1.0
No. 9	20.0	26.0	13.5	6.0	6.5	30.0	36.0	26.5	6.0	6.5
No. 11	31.0	36.5	24.0	5.5	6.0	11.0	21.0	10.0	10.0	1.0

【0139】

【表6】

フィルム ロールNo.	熱収縮率(%)				最大 熱収縮 応力値 (MPa)	収縮 仕上り性	厚み分布 (%)	熔融 比抵抗値 ($\times 10^8$ $\Omega \cdot \text{cm}$)	ボトル径 変化率 (%)
	(A)70℃	(B)85℃		(C)95℃ でのΔ					
	最大収縮 方向	最大収縮 方向	直交方向						
No. 1	30	78	-1	10	12	○	0.8	0.32	6.0
No. 2	43	78	-3	11	12	○	0.9	0.27	6.1
No. 3	48	78	-3	11	14	○	0.7	0.31	5.9
No. 4	30	76	-2	15	8	○	1.3	0.32	6.7
No. 5	15	76	2	15	10	○	1.0	0.65	6.5
No. 6	13	76	-1	16	14	○	0.9	0.31	5.9
No. 7	42	77	1	11	11	○	1.1	0.41	6.3
No. 8	45	78	0	10	12	○	1.0	0.32	6.0
No. 9	20	69	1	30	5	×	2.0	0.55	10.2
No. 10	17	69	8	26	4	×	2.5	0.32	11.0
No. 11	31	78	-1	11	12	×	1.5	0.32	10.2

【0140】

表1～表6から明らかなように、傾斜角の小さいホッパを複数経由させたり、比較例用の小さいチップHを用いて長尺フィルムを製造した比較例1と3（ロールNo. 9と11）では、原料偏析が起こり、熱収縮率がばらついていることがわかる。その結果、収縮仕上がり性で不良が発生していた。また延伸工程での温度制御を厳密に行わなかった比較例2（ロールNo. 10）においても、熱収縮率のばらつきが見られた。一方、実施例では、サイズのそろったチップを使用したため、原料偏析が起こらず、熱収縮特性のばらつきは認められず、各物性値も良好であった。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 フィルムロールに巻回された長尺フィルムの熱収縮挙動の変動を低減し得た熱収縮性ポリエステル系フィルムロールおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 熱収縮性ポリエステル系フィルムを巻取ってなるフィルムロールであって、この熱収縮性ポリエステル系フィルムが、長さ方向に略等間隔に切り出した試料を 85℃の温水中に 10 秒浸漬して引き上げたときの最大収縮方向の熱収縮率の平均値が 75%以上であり、かつ、全ての試料の前記熱収縮率が前記平均熱収縮率の±5%以内の範囲に収まる。

特願 2003-361084

ページ: 1/E

出願人履歴情報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住所

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏名

東洋紡績株式会社